

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04350107  
PUBLICATION DATE : 04-12-92

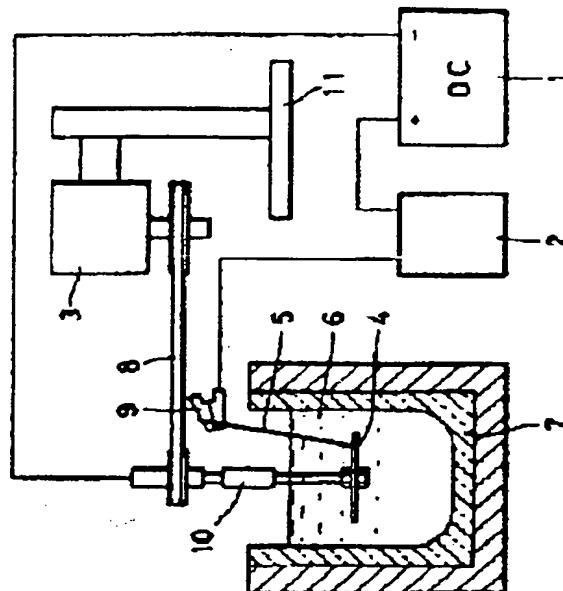
APPLICATION DATE : 28-05-91  
APPLICATION NUMBER : 03154065

APPLICANT : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD;

INVENTOR : SHIMIZU YASUHIRO;

INT.CL. : B22F 9/14 C01B 21/076

TITLE : PRODUCTION OF METAL NITRIDE POWDER



ABSTRACT : PURPOSE: To offer a production method of a metal nitride powder simple in production process to obtain the final powder, easy in control of nitriding and further attainable in high recovery rate.

CONSTITUTION: In the production method of the metal nitride powder where two metal electrodes 4, 5 are dipped into the liquid nitrogen 6 and spark discharge is generated between the metal electrodes 4, 5, after the metal nitride is formed by spark discharge, it is expected to form the spherical particle and metastable phase by quenching to temp. of liquid nitrogen from temp. of discharge point. As the result, the final powder is obtained in a shorter time and in higher yield compared with the conventional CVD method or arc plasma method.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-350107

(43) 公開日 平成4年(1992)12月4日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

B 22 F 9/14  
C 01 E 21/076

識別記号

庁内整理番号

Z 9157-4K  
B 7305-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全3頁)

(21) 出願番号 特願平3-154065

(22) 出願日 平成3年(1991)5月28日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成2年12月1日  
社団法人日本セラミックス協会発行の「日本セラミックス  
協会学術論文誌 第98巻」に発表

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 田渕 光春

大阪府枚方市枚方元町4-25

(72) 発明者 岩崎 弘通

京都府船井郡園部町小桜38-6

(72) 発明者 金子 泰成

滋賀県大津市清和町5-11

(72) 発明者 清水 靖弘

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
電気工業株式会社伊丹製作所内

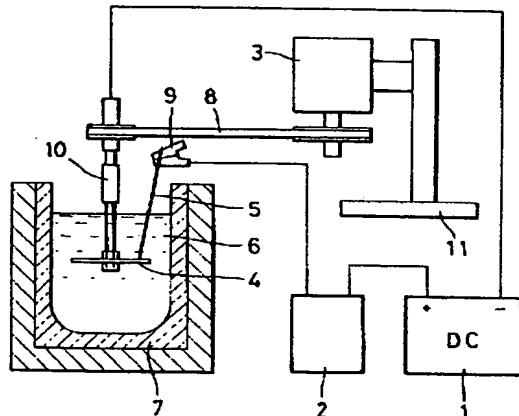
(74) 代理人 弁理士 和田 昭

(54) 【発明の名称】 金属空化物粉末の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 この発明は、最終粉末までの生成工程が簡単であると共に、空化の制御が容易であり、さらに高い回収率を達成できる金属空化物粉末の製造方法を提供することにある。

【構成】 2つの金属電極4、5を液体窒素6中に浸漬し、該金属電極4、5間に火花放電を発生させる金属空化物粉末の製造方法であり、上記火花放電により金属空化物を生成した後は、放電点温度から液体窒素温度への急冷による球状粒子の生成や準安定相の生成が期待できる。その結果、従来のCVD法やアークプラズマ法などと比べて、短時間で容易に且つ高い回収率で最終粉末が得られる。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属電極を液体窒素中に浸漬し、該金属電極間に火花放電を発生させることを特徴とする金属空化物粉末の製造方法。

【請求項2】 少なくとも一方の電極の金属としてⅤa、Ⅵa族遷移金属またはAl、Siを用いる請求項1記載の金属空化物粉末の製造方法。

【請求項3】 直流電源を用いて火花放電を行なう請求項1及び2記載の金属空化物粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば空化チタンのような遷移金属空化物の粉末を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来より、金属空化物の製造方法として、金属粉末の直接空化法、金属酸化物の還元空化法、あるいは金属ハロゲン化物からのCVD法がある。また最近では、直接空化法の改良として、自己燃焼合成法(SHS法)やアークプラズマを利用した超微粒子の製造方法も注目されている。

【0003】 一方、チタン電極や炭素電極をそれぞれ鉛石油、シリコンオイル中に浸漬させ、電極間にアーカーを発生させることにより炭化チタンや炭化ケイ素の微粒子を合成する方法が報告されている(一例として「*Reactive-Electrode Submerged-Arc Process for Producing Fine Non-Oxide Powders*」; A. Kumar, R. Royの共著; J. Am. Ceram. Soc., 72[2] 354-56 (1989)に開示されている。)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、上記従来の金属空化物粉末の製造方法では、空化に際し、粉末化、混合、高温処理などの複雑な手順が必要で、最終粉末を得るまでに時間がかかる。また、空化の制御も一般に困難であった。更に、上記CVD法やアークプラズマなどの気相法では、十分な収率が得られないという不具合があった。

【0005】 この発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、最終粉末までの生成工程が簡単で、しかも空化の制御が容易であり、さらに高い回収率を達成できる金属空化物粉末の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 この発明者らは、金属空化物粉末を短時間で効率よく生成するために、銳意研究の末、液体窒素中で金属電極間に火花放電を起したところ、放電内の高熱により生成する液体金属や金属蒸気と活性化された窒素ガスが反応して、金属空化物を得ることに成功した。このとき、放電点温度から液体窒素温度への急冷による球状粒子の生成や、準安定相の生成が見られた。

10

【0007】 さらに引き続く研究により、金属電極材料として、周期律表Ⅴa、Ⅵa族遷移金属またはAl、Siが空化物を生成するのに適していることが判った。また上記液体窒素は室温で容易に蒸発し、生成した粉末の回収が極めて容易であることを見出して、この発明を完成するに至ったものである。

20

【0008】 即ち、この発明は、金属電極を液体窒素中に浸漬し、該金属電極間に火花放電を発生させる金属空化物粉末の製造方法である。

【0009】 また、上記金属電極の少なくとも一方の金属として、Ⅴa、Ⅵa族遷移金属またはAl、Siを採用することが好ましい。

【0010】 さらに、火花放電のために直流電源を用いることが好ましい。

【0011】

【作用】 図1を参照してTiNの生成装置を説明する。

20

【0012】 図1において、4はチタン板、5はチタン線材であり、電圧可変の直流電源1の(+)極および(-)極にそれぞれ接続されている。

【0013】 上記チタン板4は、例えば直径80mm、厚さ1mmの円盤であり、回転数可変の電磁モータ3およびベルト8により回転駆動される。10はチタン板4の支持軸、11はモータ3の支持部である。

30

【0014】 上記チタン線材5は、例えば直径1.0mm、長さ20cmの線材を3本束ねたものであり、先端がチタン板4に接離可能に配設されている。9はチタン線材5のコネクタ部、2は電流計である。

【0015】 上記チタン板4およびチタン線材5の先端部は、デュワー瓶7中の液体窒素6に浸漬され、この液体窒素6中で两者4、5間に火花放電が起きる構成となっている。

【0016】 ここで、火花放電とは、気体や液体等の絶縁体中で金属電極4、5同士を断続的に接触させながら電圧を上げていく際に、最初に起こるコロナ放電から瞬時に安定な放電状態であるアーカー放電へと移行する際の過渡的な放電をいう。

40

【0017】

【実施例】 図1の直流電源1により、チタン板(マイナス電極)4とチタン線材(プラス電極)5の間に50Vの電圧をかけ、次に、チタン板4を表1に示す回転数で回転させ、チタン板4とチタン線材5の間で間欠的に5時間、火花放電を繰り返した。

【0018】

【表1】

表 1

		粗 粉 末				微 粉 末			
試料	回転数 (r.p.m)	N含量 (重量%)	O含量 (重量%)	原 子 比		N含量 (重量%)	O含量 (重量%)	原 子 比	
				N/Ti	O/Ti			N/Ti	O/Ti
A	190 ± 20	11.88	1.719	0.47	0.05	12.34	3.304	0.50	0.12
B	250 ± 20	11.26	1.360	0.44	0.05	11.60	2.174	0.46	0.08
C	450 ± 20	10.77	1.197	0.42	0.04	10.67	1.933	0.42	0.07

【0019】その後、デュワー瓶7内の液体窒素6を気化して取り除き、エタノールにて内壁や底面に付着した生成粉体を回収した。回収した粉体の中から、粗粒の粒子と微粒の粒子を取り、その粉体の特性をX線回折、空素分析、酸素分析により解析した。

【0020】図2にX線回折の結果を示す。ラインAは粗粒の粒子、ラインBは微粒の粒子であり、各々粒子の粉末X線回折パターンは、 $2\theta = 30^\circ \sim 80^\circ$  ( $\text{Cu K}\alpha$ ) の範囲で生成相がほぼTiN単相(図2の○印)であることを示している。しかし、どちらの粒子も $2\theta = 39.8^\circ$ 付近にTiN相に帰属できない回折がそれだけ認められた(図2の●印)。この相は、ピークの相対強度や $\alpha-Ti$ を出発物質としていることを考えると、最強ピークが $40.2^\circ$ 付近にある $\alpha-Ti$ であることが最も可能性が高いと推測される。

【0021】一方、粉体中の空素、酸素分析の結果は上記表1に示されている。表1中の原子比( $N/Ti$ ,  $O/Ti$ 値)は粉体中にTi, O, N以外の元素が含まれないと仮定して、O, N分析値(重量%)から算出したものであり、その値は試料A～Cに応じた各回転数(r.p.m)の増加と共に、わずかに減少する傾向を示すことが判明した。

【0022】上記図2および表1の結果からわかるよう

に、生成した粉末は窒素欠損型TiNで、若干の未反応TiIがあった。なお收率は9.2%であった。

#### 【0023】

【発明の効果】以上説明したように、この発明によれば、液体窒素中で金属電極間に火花放電を起こして金属窒化物を得ると共に、放電点温度から液体窒素温度への急冷による球状粒子の生成や、準安定相の生成が期待できる。従って、従来のCVD法やアークプラズマ法と比較して、短時間で最終粉末が得られ、しかも窒化の制御が容易で、高い回収率があげられるという格別の効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

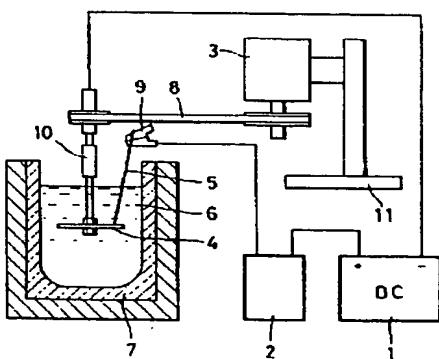
【図1】本発明を実施するためのTiN生成装置を示す概略図。

【図2】粉末X線回折パターンを示すグラフ。

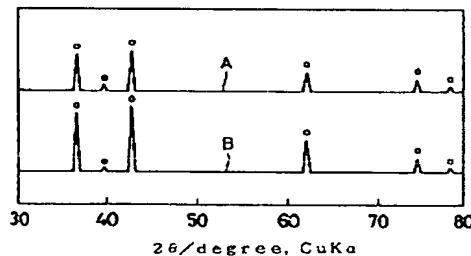
#### 【符号の説明】

- 1 直流電源
- 2 電流計
- 3 速度可変電磁モーター
- 4, 5 金属電極
- 6 液体窒素
- 7 デュワー瓶
- 8 駆動ベルト
- 9, 10 フラッシュメタル
- 11 フラッシュメタル

【図1】



【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**